



PATENT
0808-0345P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: KANG, Jung-Hwa et al. Conf.: 6347
Appl. No.: 10/691,665 Group: Unassigned
Filed: October 24, 2003 Examiner: Unassigned
For: METHOD FOR PREPARING CATALYST FOR
PARTIAL OXIDATION OF ACROLEIN

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

February 10, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicants hereby claim the right of priority based on the following application:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
KOREA	2002-0075283	November 29, 2002

A certified copy of the above-noted application is attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By  #42-874
James T. Eller, Jr., #39,538

JTE/CAM:bmp
0808-0345P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0075283
Application Number

출원년월일 : 2002년 11월 29일
Date of Application NOV 29, 2002

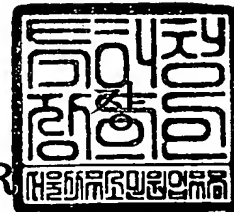
출원인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2003 년 10 월 06 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.11.29
【발명의 명칭】	아크롤레인의 부분 산화 반응용 촉매의 제조방법
【발명의 영문명칭】	METHOD FOR PREPARING OF CATALYST FOR PARTIAL OXIDATION OF ACROLEIN
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	원영호
【포괄위임등록번호】	2002-070355-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강정화
【성명의 영문표기】	KANG, JUNG HWA
【주민등록번호】	720920-1067318
【우편번호】	137-042
【주소】	서울특별시 서초구 반포2동 경남아파트 11동 905호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이원호
【성명의 영문표기】	LEE, WON HO
【주민등록번호】	550314-1047613
【우편번호】	302-741
【주소】	대전광역시 서구 만년동 강변아파트 112동 1005호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	길민호
【성명의 영문표기】	KIL, MIN HO
【주민등록번호】	710723-1821010

【우편번호】	608-043
【주소】	부산광역시 남구 문현3동 삼성아파트 106동 401호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	신현종
【성명의 영문표기】	SHIN, HYUN JONG
【주민등록번호】	600308-1813525
【우편번호】	520-130
【주소】	전라남도 나주시 송월동 1번지 LG 나주아파트 가동 206호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최병렬
【성명의 영문표기】	CHOI, BYUNG YUL
【주민등록번호】	700915-1770621
【우편번호】	136-055
【주소】	서울특별시 성북구 동선동5가 125-101호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	유연식
【성명의 영문표기】	YOO, YEON SHICK
【주민등록번호】	720309-1056217
【우편번호】	520-130
【주소】	전라남도 나주시 송월동 1번지 엘지화학 사택 나동 106호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최영현
【성명의 영문표기】	CHOE, YOUNG HYUN
【주민등록번호】	740717-2623710
【우편번호】	517-802
【주소】	전라남도 담양군 담양읍 객사리 122-6
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 박주연
 【성명의 영문표기】 PARK, JU YEON
 【주민등록번호】 630513-1654216
 【우편번호】 520-130
 【주소】 전라남도 나주시 송월동 1번지 엘지화학 사택 나동 104호
 【국적】 KR

【공지에외적용대상증명서류의 내용】

【공개형태】 학술단체 서면발표
 【공개일자】 2002.10.24
 【심사청구】 청구
 【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 유미특허법인 (인)

【수수료】

【기본출원료】	15 면	29,000 원
【가산출원료】	0 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	5 항	269,000 원
【합계】		298,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 공지에외적용대상(신규성상실의예외, 출원시의특례)규정을 적용받기 위한 증명서류[추후제출]_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 아크롤레인의 부분 산화 반응용 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 특히 촉매 중 금속성분의 염을 물에 용해시켜 제조한 촉매 현탁액에 염기용액 및 산성용액을 투입하여 촉매 현탁액의 산도를 조절하고, 상기 산도가 조절된 촉매 현탁액을 불활성 담체와 접촉시켜 촉매를 담체에 담지시킨 후, 건조 및 소성하여 제조함으로써 아크롤레인 전환율이 우수할 뿐만 아니라, 아크릴산에 대한 활성, 선택도, 및 수율을 향상시킬 수 있는 아크롤레인의 부분 산화 반응용 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

【색인어】

아크롤레인, 아크릴산, 산도 조절, 염기수, 유기염기수, 산성용액

【명세서】

【발명의 명칭】

아크롤레인의 부분 산화 반응용 촉매의 제조방법 {METHOD FOR PREPARING OF CATALYST FOR PARTIAL OXIDATION OF ACRYLEIN}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 아크롤레인의 부분 산화 반응용 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 아크롤레인 전환율이 우수할 뿐만 아니라, 아크릴산에 대한 활성, 선택도, 및 수율을 향상시킬 수 있는 아크롤레인의 부분 산화 반응용 촉매의 제조방법에 관한 것이다.
- <2> 현재까지 아크롤레인(acrolein)의 기상 접촉 산화 반응으로 아크릴산을 효율적으로 제조하기 위하여 다양한 방법이 제안되고 있다. 예를 들어, 일본공개특허공보 소44-12129호는 몰리브덴, 바나듐, 및 텅스텐으로 이루어진 촉매에 대하여 개시하고 있으며, 일본공개특허공보 소49-11371호는 몰리브덴, 바나듐, 동, 텅스텐, 및 크롬으로 이루어진 촉매에 대하여 개시하고 있으며, 일본공개특허공보 소50-25914호는 몰리브덴 및 바나듐으로 이루어진 촉매에 대하여 개시하고 있으며, 일본공개특허공보 소52-85091호는 몰리브덴, 바나듐, 동, 안티몬, 및 게르마늄으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 성분으로 이루어진 촉매에 대하여 개시하고 있다.
- <3> 뿐만 아니라, 유럽특허 제023,859호는 촉매의 성분 및 조성비가 동일한 경우 촉매의 성형방법에 따라 아크롤레인의 전환율 및 아크릴산의 수율이 다르게 되며, 이로부터 아크릴산 수

율이 높은 촉매의 제조방법에 대하여 개시하고 있다. 또한, 대한민국 특허출원 제1998-073605호는 현탁액 제조시 금속염의 총 중량에 대하여 물의 중량을 조절하여 촉매의 현탁액을 제조하는 방법에 대하여 개시하고 있으며, 대한민국 특허출원 제1998-073604호는 촉매의 성능이 입자 크기에 따라 차이가 있음을 개시하고 있다.

<4> 상기 종래기술을 통하여 알 수 있는 바와 같이, 현재까지 보다 높은 아크롤레인 전환율과 아크릴산 수율을 나타낼 수 있는 촉매를 제조할 수 있는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 앞으로도 이에 대한 연구가 계속적으로 요구되고 있는 실정이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<5> 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 아크롤레인 전환율이 우수할 뿐만 아니라, 아크릴산에 대한 활성, 선택도, 및 수율을 향상시킬 수 있는 아크롤레인의 부분 산화 반응용 촉매의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<6> 본 발명의 다른 목적은 아크릴산에 대한 활성, 및 선택도가 우수한 아크롤레인의 부분 산화 반응용 촉매를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<7> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 아크롤레인의 부분 산화 반응용 촉매의 제조방법에 있어서,

<8> a) 몰리브덴, 텅스텐, 철, 구리, 스트론튬, 비스무스, 크롬, 주석,

<9> 안티몬, 칼륨, 및 알칼리 토금속으로 이루어지는 군으로부터 1 종

<10> 이상 선택되는 금속의 염을 물에 용해시켜 촉매 현탁액을 제조하

<11> 는 단계;

- <12> b) 상기 a)단계의 촉매 현탁액에 염기용액 및 산성용액을 투입하여
- <13> 촉매 현탁액의 산도를 3.5 내지 6.5로 조절하는 단계;
- <14> c) 상기 b)단계의 산도가 조절된 촉매 현탁액을 불활성 담체와 접촉
- <15> 시켜 촉매를 담체에 담지시키는 단계; 및
- <16> d) 상기 c) 단계의 담지 촉매를 건조 및 소성하는 단계
- <17> 를 포함하는 아크롤레인의 부분 산화 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다:
- <18> [화학식 1]
- <19>
$$\text{Mo}_a \text{W}_b \text{V}_c \text{A}_d \text{B}_e \text{O}_x$$
- <20> 상기 화학식 1의 식에서,
- <21> Mo는 몰리브덴이고, W는 텅스텐이고, V는 바나듐이고,
- <22> A는 철, 구리, 비스무스, 크롬, 주석, 안티몬, 또는 칼륨이고,
- <23> B는 알칼리 토금속이고,
- <24> a, b, c, d, 및 e는 각 금속들의 원자 몰비율을 나타내고, a를 기준으로 a가 12일 경우 b는 1~5, c는 1~6, d는 1~5, e는 0~3, x는 상기 각 금속의 산화상태에 따라 정해지는 수치이다.
- <25> 또한 본 발명은 몰리브덴, 텅스텐, 철, 구리, 스트론튬, 비스무스, 크롬, 주석, 안티몬, 칼륨, 및 알칼리 토금속으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 금속의 염을 물에 용해시켜 제조한 촉매 현탁액에 염기용액 및 산성용액을 투입하여 촉매 현탁액의 산도를 3.5 내지 6.5로 조절하고, 상기 산도가 조절된 촉매 현탁액을 불활성 담체와 접촉시켜 촉매를 담체에 담지시킨 후, 건조 및 소성하여 제조되는 아크롤레인의 부분 산화 반응용 촉매를 제공한다.

<26> 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

<27> 본 발명자들은 보다 높은 아크롤레인 전환율과 아크릴산 수율을 나타낼 수 있는 촉매에 대하여 연구하던 중, 촉매 중 금속성분의 염을 물에 용해시켜 제조한 촉매 현탁액에 염기용액 및 산성용액을 투입하여 촉매 현탁액의 산도를 3.5 내지 6.5로 조절하고, 상기 산도가 조절된 촉매 현탁액을 불활성 담체와 접촉시켜 촉매를 담체에 담지시킨 후, 건조 및 소성하여 촉매를 제조한 결과, 아크롤레인 전환율, 아크릴산에 대한 활성, 선택도, 및 수율을 현저히 향상시킬 수 있음을 확인하고, 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.

<28> 본 발명의 아크롤레인의 부분 산화 반응용 촉매는 촉매 중 금속성분의 염을 물에 용해시켜 제조한 촉매 현탁액에 염기용액 및 산성용액을 투입하여 촉매 현탁액의 산도를 3.5 내지 6.5로 조절하고, 상기 산도가 조절된 촉매 현탁액을 불활성 담체와 접촉시켜 촉매를 담체에 담지시킨 후, 건조 및 소성하여 제조되는 것을 특징으로 한다.

<29> 본 발명의 아크롤레인을 아크릴산으로 부분 산화시키는데 사용되는 촉매의 제조방법을 자세히 설명하면 하기와 같다.

<30> a) 촉매 현탁액 제조

<31> 본 단계는 아크롤레인을 아크릴산으로 부분 산화시키는데 사용되는 촉매 중 금속성분의 염을 물에 용해시켜 촉매 현탁액을 제조하는 단계이다.

<32> 상기 금속성분으로는 몰리브덴, 텅스텐, 철, 구리, 스트론튬, 비스무스, 크롬, 주석, 안티몬, 칼륨, 또는 알칼리 토금속 등을 사용할 수 있다.

<33> 상기 금속성분은 몰리브덴 염을 기준으로 0.2 M의 농도로 물에 용해시키는 것이 바람직하다.

- <34> 상기 금속성분의 염을 물에 용해시키면 물에 존재하는 양이온 금속염과 음이온 금속염이 일정 온도 이하에서 서로 반응하여 침전물을 생성하고, 교반을 정지하게 되면 빠른 속도로 침강하여 수층과 상분리가 일어난 현탁액을 얻을 수 있다.
- <35> 상기와 같이 제조된 촉매 현탁액 중 금속염의 입자크기는 촉매의 성능에 크게 영향을 미치며, 바람직한 금속염의 입자크기는 최대 10 μm 인 것이다.
- <36> b) 산도 조절
- <37> 본 단계는 상기 제조한 촉매 현탁액에 염기용액 및 산성용액을 투입하여 촉매 현탁액의 산도를 3.5 내지 6.5로 조절하는 단계이다.
- <38> 상기 염기용액은 암모니아, 피리딘, 메틸 아민, 또는 에틸 디아민 등의 아민기를 가진 염기용액, 또는 탄소수 1~10개의 유기염기용액을 사용할 수 있다.
- <39> 상기 산성용액은 질산, 아세트산, 시트릭산 등의 탄소수 1~10 개의 유기산용액을 사용할 수 있다.
- <40> 상기와 같은 염기용액 및 산성용액을 투입하여 조절된 촉매 현탁액의 산도는 3.5 내지 6.5인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 4.0 내지 5.5인 것이다. 상기 산도가 3.5 미만이거나, 6.5를 초과할 경우에는 촉매의 반응성이 저하된다는 문제점이 있다.
- <41> 상기 염기용액 및 산성용액을 투입하여 촉매 현탁액의 산도를 조절한 경우, 염기용액 및 산성용액을 사용하여 산도를 조절하지 않은 촉매 현탁액보다 작은 입자의 현탁액을 제조할 수 있으며, 이렇게 제조된 촉매 현탁액을 사용하여 제조된 촉매의 경우 우수한 활성 및 선택도를 가지는 효과가 있다. 이렇게 제조된 촉매의 BET 표면적은 4~15인 것이 바람직하다.

- <42> c) 담지

<43> 본 단계는 상기 산도가 조절된 촉매 현탁액을 불활성 담체와 접촉시켜 촉매를 담체에 담지시키는 단계이다.

<44> 상기 불활성 담체, 및 담지 반응조건은 특별한 제한이 없으며, 현탁액을 진공, 노즐 분사 등과 같은 통상의 담지방법으로 알루미늄, 실리카 등의 통상의 불활성 담체에 담지를 시킬 수 있다. 본 발명에서는 고정층 다중관 반응기를 사용하여 통상적으로 공지된 임의의 반응조건으로 실시하였다.

<45> d) 건조 및 소성

<46> 본 단계는 상기 담지 촉매를 건조 및 소성하는 단계이다.

<47> 상기 소성은 350 내지 450 °C의 온도에서 4 내지 6 시간 동안 실시되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 400 °C의 온도에서 5 시간 동안 실시되는 것이다. 또한, 상기 소성은 공기분위기 하에서 실시하는 것이 바람직하다.

<48> 또한 본 발명은 상기와 같이 제조된 아크롤레인의 부분 산화 반응용 촉매를 제공한다.

<49> 상기와 같이 제조된 본 발명의 촉매를 아크롤레인을 아크릴산으로 부분 산화시키는 반응에 사용함으로써 아크롤레인 전환율을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 아크릴산에 대한 활성, 선택도, 및 수율을 현저히 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

<50> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<51> [실시예]

<52> 실시예 1

<53> 500 cc의 유리반응기에 증류수 400 mL를 가하여 교반하면서 100 °C까지 가열하였다. 상기 반응기에 몰리브덴산 암모늄 100 g, 파라텡스텐 암모늄 18.48 g, 메타바나덴산 암모늄 16.56 g, 질산구리 22.81 g, 질산스트론튬 4.99 g을 차례로 투입한 후, 완전히 용해시켜 촉매 현탁액을 제조하였다. 상기 촉매 현탁액의 온도를 상온 또는 원하는 온도로 낮춘 다음, 암모니아수와 질산을 투입하여 촉매 현탁액의 산도를 3.8로 조절하였다.

<54> 상기 산도가 조절된 촉매 현탁액을 분무 노즐을 통하여 불활성 담체에 담지시키고, 90 °C의 열풍으로 건조하여 피복시켰다. 상기와 같이 수득한 담지 촉매를 120 °C에서 건조시킨 후, 400 °C에서 공기유통하에 5 시간 동안 소성하여 촉매를 제조하였다. 이때, 소성 후 피복된 담지 촉매는 총량의 25 중량%이고, 산소를 제외한 촉매 원소의 조성비는 $\text{Mo}_{12}\text{W}_{1.5}\text{V}_3\text{Cu}_2\text{Sr}_{0.5}$ 였다.

<55> 실시예 2

<56> 상기 실시예 1에서 촉매 현탁액의 산도를 암모니아수와 아세트산을 투입하여 4.5로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 촉매를 제조하였다.

<57> 실시예 3

<58> 상기 실시예 1에서 촉매 현탁액의 산도를 암모니아수와 시트릭산을 투입하여 6.0으로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 촉매를 제조하였다.

<59> 실시예 4

<60> 상기 실시예 1에서 촉매 현탁액의 산도를 피리딘 용액과 질산을 투입하여 4.5로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 촉매를 제조하였다.

<61> 실시예 5

<62> 상기 실시예 1에서 촉매 현탁액의 산도를 메틸아민 용액과 아세트산을 투입하여 4.5로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 촉매를 제조하였다.

<63> 실시예 6

<64> 상기 실시예 1에서 촉매 현탁액의 산도를 에틸렌 디아민 용액과 시트릭산을 투입하여 4.5로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 촉매를 제조하였다.

<65> 비교예 1

<66> 500 cc의 유리반응기에 증류수 400 mL를 가하여 교반하면서 100 °C까지 가열하였다. 상기 반응기에 몰리브덴산 암모늄 100 g, 파라텡스텐 암모늄 18.48 g, 메타바나덴산 암모늄 16.56 g, 질산구리 22.81 g, 질산스트론튬 4.99 g을 차례로 투입한 후, 완전히 용해시켜 pH 4.5~5.0의 촉매 현탁액을 제조하였다.

<67> 상기 촉매 현탁액을 분무 노즐을 통하여 불활성 담체에 담지시키고, 90 °C의 열풍으로 건조하여 피복시켰다. 상기와 같이 수득한 담지 촉매를 120 °C에서 건조시킨 후, 400 °C에서 공기유통하에 5 시간 동안 소성하여 촉매를 제조하였다. 이때, 소성 후 피복된 담지 촉매는 총량의 25 중량%이고, 산소를 제외한 촉매 원소의 조성비는 $\text{Mo}_{12}\text{W}_{1.5}\text{V}_3\text{Cu}_2\text{Sr}_{0.5}$ 였다.

<68> 실험예 1. 촉매 활성 시험

<69> 상기 실시예 1 내지 6, 및 비교예 1에서 제조된 촉매를 각각 250~300 °C의 온도와 1~3 기압의 압력의 반응기에 충전하였다. 그 다음, 아크롤레인:산소:증기:질소의 부피비가 7.0:5.6:15:72.4인 혼합가스를 공간속도 500~2000 시간(STP)으로 촉매상에 도입시켜 아크롤레인의 부분 산화반응을 실시하고, 아크롤레인 전환율, 아크릴산 선택도, 및 아크릴산 수율을 하기 수학적 식 1 내지 3에 따라 계산하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<70> [수학식 1]

$$\text{아크롤레인 전환율 (\%)} = \frac{\text{반응된 아크롤레인의 몰수}}{\text{공급된 아크롤레인의 몰수}} \times 100$$

<72> [수학식 2]

$$\text{아크릴산 선택도 (\%)} = \frac{\text{생성된 아크릴산의 몰수}}{\text{반응된 아크롤레인의 몰수}} \times 100$$

<74> [수학식 3]

$$\text{수율 (\%)} = \frac{\text{생성된 아크릴산의 몰수}}{\text{공급된 아크롤레인의 몰수}} \times 100$$

<76> 【표 1】

구분	실시예						비교예 1
	1	2	3	4	5	6	
염기용액	암모니아	암모니아	암모니아	피리딘	메틸아민	에틸디아민	-
산성용액	질산	아세트산	시트릭산	질산	아세트산	시트릭산	-
촉매조성	Mo ₁₂ W _{1.5} V ₄ Cu ₂ Sr _{0.5}	Mo ₁₂ W _{1.5} V ₄ Cu ₂ 2Sr _{0.5}	Mo ₁₂ W _{1.5} V ₄ Cu ₂ 2Sr _{0.5}	Mo ₁₂ W _{1.5} V ₄ Cu ₂ Sr _{0.5}	Mo ₁₂ W _{1.5} V ₄ Cu ₂ Sr _{0.5}	Mo ₁₂ W _{1.5} V ₄ Cu ₂ 2Sr _{0.5}	Mo ₁₂ W _{1.5} V ₄ Cu ₂ Sr _{0.5}
반응온도	280 ℃	280 ℃	280 ℃	280 ℃	280 ℃	280 ℃	280 ℃
아크롤레인 전환율 (%)	99.42	99.15	99.07	98.45	99.07	97.15	96.21
아크릴산 선택도 (%)	95.53	96.23	96.4	95.15	94.95	96.15	95.34
아크릴산 수율 (%)	89.05	90.85	91.12	88.45	89.15	91.15	84.23

<77> 상기 표 1을 통하여, 본 발명에 따라 촉매 현탁액의 산도를 염기용액 및 산성용액으로 조절하여 제조한 촉매를 사용하여 아크롤레인의 부분 산화 반응을 실시한 본 발명의 실시예 1

내지 4가 비교예 1과 비교하여 아크롤레인 전환율, 아크릴산 선택도, 및 아크릴산 수율이 우수함을 확인할 수 있었다.

【발명의 효과】

<78> 본 발명에 따르면 아크롤레인의 부분 산화 반응을 통한 아크릴산 제조시 아크롤레인 전환율을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 아크릴산에 대한 활성, 선택도, 및 수율을 현저히 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 아크롤레인의 부분 산화 반응용 촉매의 제조방법에 있어서,

- a) 몰리브덴, 텅스텐, 철, 구리, 스트론튬, 비스무스, 크롬, 주석, 안티몬, 칼륨, 및 알칼리 토금속으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 금속의 염을 물에 용해시켜 촉매 현탁액을 제조하는 단계;
- b) 상기 a)단계의 촉매 현탁액에 염기용액 및 산성용액을 투입하여 촉매 현탁액의 산도를 3.5 내지 6.5로 조절하는 단계;
- c) 상기 b)단계의 촉매 현탁액을 불활성 담체와 접촉시켜 촉매를 담체에 담지시키는 단계; 및
- d) 상기 c)단계의 담지 촉매를 건조 및 소성하는 단계
- 를 포함하는 아크롤레인의 부분 산화 반응용 촉매의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1의 식에서,

Mo는 몰리브덴이고, W는 텅스텐이고, V는 바나듐이고,

A 는 철, 구리, 비스무스, 크롬, 주석, 안티몬, 또는 칼륨이고,

B는 알칼리 토금속이고,

a, b, c, d, 및 e는 각 금속들의 원자비율을 나타내고, a를 기준으로 a가 12일 경우 b는 1~5, c는 1~6, d는 1~5, e는 0~3, x는 상기 각 금속의 산화상태에 따라 정해지는 수치이다.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 a)단계의 촉매 현탁액 중 금속염의 입자크기가 최대 10 μm 인 아크롤레인의 부분 산화 반응용 촉매의 제조방법.

【청구항 3】

제2항에 있어서,

상기 b)단계의 염기용액이 암모니아, 피리딘, 메틸 아민, 및 에틸 디아민으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 염기용액, 또는 탄소수 1~10개의 유기염기용액인 아크롤레인의 부분 산화 반응용 촉매의 제조방법.

【청구항 4】

제2항에 있어서,

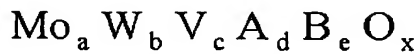
상기 b)단계의 산성용액이 질산, 아세트산, 및 시트릭산으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 탄소수 1~10 개의 유기산용액인 아크롤레인의 부분 산화 반응용 촉매의 제조 방법.

【청구항 5】

몰리브덴, 텅스텐, 철, 구리, 스트론튬, 비스무스, 크롬, 주석, 안티몬, 칼

륨, 및 알칼리 토금속으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 금속의 염을 물에 용해시켜 제조한 촉매 현탁액에 염기용액 및 산성용액을 투입하여 촉매 현탁액의 산도를 3.5 내지 6.5로 조절하고, 상기 산도가 조절된 촉매 현탁액을 불활성 담체와 접촉시켜 촉매를 담체에 담지시킨 후, 건조 및 소성하여 제조되는 하기 화학식 1로 표시되는 아크롤레인의 부분 산화 반응용 촉매:

[화학식 1]



상기 화학식 1의 식에서,

Mo는 몰리브덴이고, W는 텅스텐이고, V는 바나듐이고,

A 는 철, 구리, 비스무스, 크롬, 주석, 안티몬, 또는 칼륨이고,

B는 알칼리 토금속이고,

a, b, c, d, 및 e는 각 금속들의 원자비율을 나타내고, a를 기준으로 a가 12일 경우 b는 1~5, c는 1~6, d는 1~5, e는 0~3, x는 상기 각 금속의 산화상태에 따라 정해지는 수치이다.